

(11)Publication number:

52-121699

(43)Date of publication of application: 13.10.1977

(51)Int.CI.

CO8G 18/42 // DO6N 3/14

(21)Application number: 51-038206

(71)Applicant: TORAY IND INC

(22)Date of filing:

07.04.1976

(72)Inventor: TANAKA CHIAKI

YATABE YOKO

MORIKAWA MASANOBU

# (54) PREPARATION OF BLOCK COPOLYMER POLYURETHANE ELASTOMERS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain title elastomers having improved thermal stability, moldability, hydrolysis resistance and low temperature characteristics by the reaction of a specific amount of polyisocyanate compound with a specific block copolyetherester for extending the chain and modification.

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

# 19日本国特許庁

⑩特許出願公開

# 公開特許公報

昭52—121699

(1) Int. Cl<sup>2</sup>. C 08 G 18/42 //

D 06 N 3/14

識別記号

**②日本分類 26**(5) **G** 111.1 27 E 23 庁内整理番号 7160-45 7327-37 ❸公開 昭和52年(1977)10月13日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 8 頁)

図プロツク共重合ポリウレタンエラストマーの
製造法

20特

顏 昭51—38206

②出

頭 昭51(1976)4月7日

⑩発 明 者 田中千秋

知多市佐布里字下蛇淵7-2

百

矢田部洋子

名古屋市北区城北新町3

· ⑩発 明 者

森川正信 名古屋市昭和区紅梅町3-6-

⑪出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目 2番地

明 細 書

1. 発明の名称

プロック共重合ポリウレタンエラストマー

の製造法

2. 特許請求の範囲

 シル末端基との総和に対し、 Q 1 0 ~ 1 1 0 倍 当量になるように作用させることを特徴とする ブロック共重合ポリウレタンエラストマーの事 逸法。

3. 発明の詳細を説明

 特徴とするプロック共重合ポリウレタンエラス トマーに関するものである。

また、 ポリウレタンエラストマーはソフトセ グメントがポリエステルかポリエーテルかによ りそれぞれポリエステルウレタンとかポリエー

以上を数平均分子量が300~5000がり ともののですり分子量が300~5000がり ともののがり かりコールが占め、 重要シャント が20~90重要を占めている、数 アウソントが20~90重要を占めている。数 シャン・ は 1000 では 100 で

本発明は特定の構造を有するブロックコポリエーテルエステルブレポリマを用いる点と、それに特定量のポリインシアネート化合物を作用させた点の2つに重要な構成要素が存在する。

本発明で使用するコポリエーテルエステルブ レポリマ中のハードセグメントを構成するポリ エステル成分の選択が重要であり、分子中のテ レフタル酸残基が全ジカルポン酸残器の少なく 特別 昭52-121699(2)

テルウレタンとか呼ばれており、ボリエステル ウレタンは財加水分解性や低温特性が悪めでされる一方、耐化学薬品性、耐油性および物理的 強度や剛性に欠けるという短所がある。この観 点からポリウレタンエラストマーは要求を能で にしてタイプが使い分けられているものの全では が要求される自動車用部品、工業部品などでは ほとんど使用することができないと

本発明者らは上記するポリウレタンエラストマーの欠点に緩み、耐加水分解性、耐油性、耐化学薬品性や低温特性、撥械的強度が優れ、かつ成形性と無安定性の優れたポリウレタンエラストマーを製造せんと鋭意検討し、ことに本発明に到速した。

すなわち本発明はジカルポン酸成分の40モル系以上をテレフタル酸が占め、また低分子量ジオール成分の50モル系以上を14ープタンジオール、高分子量ジオール成分の60重量系

とも40重量をであるジカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体(A)と、少なくとも50重量をがら4-ブタンジオールからなる低分子量ジオール(B)からなるいわゆるポリブチレンテレフタレートを主要な構成一成分とするポリエステルをハードセグメントとするものが好ましい。

(A)成分として用いられる 6 0 重量多より少なアン成分としては、アジビン酸、セパンン 成 イン で で の 断 筋 族 ジ カル ボン 酸 で イン が で の 新 が 族 ジ カル ボン 酸 で で こう ローカル ボン 酸 な ど の か ル ボン 酸 で で で か か が が で で か か が か か が か な ど の 脂 蝦 族 ジ カ ル ボン 酸 な な ど の 脂 蝦 族 ジ カ ル ボン 酸 な と の 脂 蝦 族 ジ カ ル ボン 酸 な と の 脂 蝦 族 ジ カ ル ボン 酸 な と の 脂 蝦 族 ジ カ ル ボン 酸 な と の 脂 蝦 族 ジ カ ル ボン 酸 な と の 脂 蝦 族 ジ カ ル ボン 酸 な と の 脂 蝦 族 ジ カ ル ボン 酸 な た の エステル 形 成 性 誘 導 体 な と が な と の の エステル 形 成 性 誘 導 体 な と が な る 。

少量の共重合成分を使用してもよい。 5 0 重量 **多未満の成分(マイナー成分)としては、エチ** レングリコール、プロピレングリコール、ヘキ サメチレングリコール、デカメチレングリコー ル、シクロヘキサンジメタノールなどが挙げら

特問 昭52-121699(3)

ジカルポン酸と反応して、長鎖ポリエーテル エステルセグメントを形成するポリ(アルキレ ンオキシド)グリコールとしては、耐水性・耐 熱性および得られるポリマーの弾性の点から、 少なくとも60重量をはポリ(テトラメチレン オキンド)グリコールを使用することが好まし、 40 重量 多未満の成分としては、ポリエチ レングリコール、ポリ( 4.2 および 4.3 -プロ ピレンオキンド) クリコールあるいはこれらの 共重合体などが挙げられる。ポリ(アルキレン オキシド)グリコールの平均分子量は 3 0 0 ~ 3000より好ましくは450~2500であ る。との範囲の分子量を有するポリ(アルキレ

ンオキシト)グリコールから生成したブロック

重合する必要がある。プロンク(ポリアルキレ ンオキシド)グリコール単位が90重量をを越 えると、プロック共重合ポリウレタンの耐熱性 ・耐化学薬品性および成形性が低下し、良好な エラストマーが得られない。また、20萬量% より少ない場合は、プロック共産合ポリウレタ ンの弾性性能が発揮されない。また 成分のど く一部を結晶性・接着性をよび成形性などに著 . しい影響を与えたい範囲で、 第三成分を添加し てもよい。特に第三成分として、ジカルボン酸 のどく一部をトリメリット酸、ピロメリット酸、 トリメシン酸などのポリカルポン酸に置きかえ るとと、あるいは低分子量ジオールのとく一部 をグリセリン、ペンタエリスリユトール、ソル ビトールなどのようなポリオールと置換するこ とにより、弾性特性をより発揮させることもで きる。

かかるブロンクコポリエーテルエステルを本 発明においてプレポリマーの形で使用するとと ろに弊数があるが、カレタン結合を導入せずに

全ジカルポン酸幾基中のテレフタル酸幾基は 得られたポリウレタンエラストマーに熱安定性、 成形性、耐加水分解性を付与するために40モ ル多以上が必要であり、全てのジカルポン酸放 分をテレフタル酸成分が占めてもよいが、特化 ポリウレタン製造時にある種の有機解剤に薪が したり、接着性や弾性特性を向上させることを 目的とする場合には上配するごとき共重合ジカ ルポン酸成分が必要になる。またとれらのジカ ルポン酸成分は2種より多くの成分を混合して 用いるととも可能である。

反応によりプロックコポリエーテルエステル プレポリマ中の短鎖ポリエステルセグメントを 生じる低分子量ジォールをしては、本発明の目 的とする熱安定性、成形性の向上を達成するた めに、少なくとも50重量多が14ープタンジ . オールであることが必要である。また過宜目的. とする用途に応じて、例えばポリカレタンの製 遊および適用を搭献として行なりよりな際には 系の密解性や溶液安定性を向上させるために、

コポリエーテルエステルブレポリ'マは ミクロ 相 分離組織を形成してゴム弾性の発現に寄与する。 またこの分子量はその目的とする用途や形態。 製造法などにより適宜選択することができ、機 舷的 強度 や 耐 化学 薬 品 性 、 耐 老 化 性 な ど が 要 求 される楊合には比較的高分異のものを用い、逆 に 蔕 削中 でイ ソシ ア ネート 化 合 物 との 反応 を 達 成させるような比較的ウレタン農産の高いポリ ウレタン化合物を作る際には比較的低分子責領 娘のものを用いる方が好ましい。なおポリ(ァ ルキレンオキシド)グリコールのマイナー成分 として、部分的にポリカブロラクトンのような 脂肪族ポリラクトンプレポリマーを用いて耐老 化特性を改良させるとともできる。

これらの各成分のプロツクコポリエーテルエ ステルプレポリマー中に占める割合は長鎖ポリ (アルキレンオキシド)グリコール単位が全ブ レポリマーの20~90益量多、より好ましく。 は、25~85重量のとなるような割合で、ブ ロンクコポリエーテル エステルブレポリマーを

直接高分子量化するととも可能であるが、ポリエーテルエステルエラストマーは耐溶剤性と弾性特性にかいて本発明の目的とするごときポリクレタンによりはるかに劣つた性能しか有さない。

また分子景が 1.000未満のプレポリマーを 用いた場合には本発明の目的とするポリウレタ

など、また下式のごときポリインシアネートで ある。

n = 1, 2

特別 昭52-1216 99 (4)

ンの熱安定性、耐加水分解性や 成形性を改善することがむつかしい。

またこれ

またこれらのポリインシアネートのインシア ネート基はアルコキン基やフェノキシ基でプロ ックされてアロプアネートを形成していてもよ く、実質的にインシアネート基として取り扱う ことができる。

添加すべきポリインシアネートのインシアネートあ量は、プロックコポリエーテルエステルの末端差の総量、一般にはカルポキシル差とによっキシをの数量に対し、10~1.10倍当量を添加する。 添加量が 010倍当量より少ないと高分子量ポリウレメン 重合体とすることができず、逆に110倍当量より大きい場合にはゲル化を誘起したり、着色や熱分解などの不都合を招来するので好ましくない。

次に本発明のポリインシアネートによる変性 方法について述べると、ポリインシアネートの 液体、粉末、フレーク等をプロックコポリェー テルエステルのペレット、粉末もしくは溶験状 なに加え、1 軸または2 軸の押出機、ニーター、 パンパリーミキサー、 重縮合管 などの混合装置で、 混合手段を有効ならしめることを可能とする 娘低温度と最短時間を用いて配合する。もちろん紡糸機や成形機などのスクリューによる押出 装置の直前に配合してもよく、 またスタティックミキサー などで代表される ごときパイプミキサー 類を用いて配合すれば有効な変性を達成しうることがある。

さらにプロックコポリエーテルエステルをジオキサン、テトラヒドロフラン、二塩化エチレン、テトラクロロエタン、クロロホルム、トリクレン、パークレン、トルエン、ジメテルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどの溶剤、もしくは混合溶剤に溶解もしくは分散させた後のポリインシアネートを徐々に瘀加し、時には加湿し、そのままもしくは溶剤を揮散させた後成形に供することも可能である。

ポリインシアネートのブロックコポリエーテ ルエステルブレポリマに対する添加方法はポリ イソシアネートの添加量、ブレポリマーの分子

加することにより、ポリマーの分解や変色を防 ぎ安定性を向上せしめることができる。これら の安定削は プレポリマー 直合時にまたは重合後 に加えてよく、またポリウレタンとして成形す る前に添加してもよい。

以下に本発明を具体的な実施例で説明する。 実施例 1

テレフタル酸 2 1.0 部、イソフタル酸 9 0

また必要に応じてとンダードフェノール系化合物、芳香族アミン化合物、リン酸エステル系化合物、亜リン酸エステル系化合物などの耐熱剤(酸化防止剤)や、ベンソフェノン系化合物、ベンソトリアソール系化合物、ベンソチアソール系化合物、有機リン化合物などの耐光剤を添

剤を併用してもよい。

部、 数平均分子量が約 8 0 0 のポリ(テトラメ テレンオキシド)グリコール293部および 1. 4 一プタンジオール119 部をチタンテトラ プトキンド触媒の存在下に210℃で3時間30 分エステル化反応させた後、 a. 5 mHgの真空下 K 2 4 5 Cで縮合反応を行なわしめ、 3 5 セン チポイズ/245℃の粘度になつた時点でブレ ポリマーとして取り出した。得られたブレポリ マーA)の分子並は約3100であつた。プレポ リマー(4)を乾燥したクロロホルムに20分譲変 になるように裕勝し、トリレンジイソシアネー F ( 2, 4 - T D I & 2, 6 - T D I @ 8 D X 2 D の比の混合物)をブレポリマー(A)のヒドロキシ ル末端基とカルボキシル基末端の総量に対し、 103倍当量になるように50℃で徐々に添加 し2時間撹拌を続けた。その後1時間かけて 170℃まで昇温し、最終的には呆を真空系に してクロロホルムを完全に留去した。得られた ポリウレタン (I) はオルトクロロフェノール中 2 5 ℃、 Q 5 多での相対粘度が L 7 5 であつた。

特別 昭52-121699 (6) 第 1 表

本発明 H. ポリウレタン(I) ポリウレタン(II) ポリウレタン(II) 引張強さ(4/01) 3 0 4 6 C 伸 び( % 4 2 D 初期弹性率(kg/cm²) 3 5 D 1 D 1 7 0 弾性回復率(多)室虚 9 0 7 5 熱分解開始温度(で) 2 6 0 2 2 0 2 1 5 70℃、100%総和水蒸 気中、1週間処理後の強度 気中、1週間 保持率(%) 2 5

### 実 萧 例 2

実施例1と同様の条件でエステル化反応まで を行なつた反応風合物を、 C. 2 man g の 真空 下、 2 4 0 ℃で縮合反応を行なわしめ15 ポイメバ 2 4 0 ℃の粘度になつた時点でプレポリマーと して取り出した。このブレポリマー(B)の分子登 はほぼ末端茶の98%がヒトロキシル末端茶で あり、末端基から算出した分子能は約2.400

とのポリクレタン(1)は190c~250cで 容易に射出成形でき、離型性や硬化速度など通 常のプラスチックと全く同様に成形できた。物 性は第1表に示す通りである(210ccの射 出成型品)。

一方比較のために数平均分子量が約2008 のポリブチレンアジベートをソフトセグメント として同様の方法で合成したポリウレタン(11)。 および数平均分子最が約2000のポリ(テト ラメチレンオキシド) グリコールをソフトセグ メントとして同様の方法で合成したポリウレタ ン(四)は210で以上では熱分解による発泡の ために良好を成型品が得られず、また190~ 2 1 0 ℃においても硬化速度が框めておそいた めに成形サイクルが長くなつた。

(本頁以下空白)

であつた。ブレポリマー(8)を冷却後粉砕して粉 末とし、141/1-ジフ.エニルメタンジイソシア ネート(MDI)をイソシアネート基数がプレ ポリマー末端基数の Q 8 Q 倍当量になるように 粉末でドライブレンドした後、210cに加熱 された30m~の押出機に導き、100ヵ厚み の無延伸フィルムとして成形した。フィルムは 弾性的性質にも使れており、強度も大であつた。 フイルムは赤外棘吸収スペクトルの観察からウ レタン結合の生成が確認され、相対粘度 1.92、 末端基定量から推定される数平均分子量が約 28,000のポリウレタンである。フイルムの 機械的性質は次の通りであつた。

> 引張り強さ 2 8 0 kg / m 2

U

初期弹性图

弹性间復塞窜源

-27 C

テレフタル酸159部、フタル酸398部、 数平均分子量約2.000のポリ(テトラメチレ プタンシオール110部をチタンテトラブトキ シド触媒の存在下に 2 1 0 じで 4 時間エステル 化反応させた後、 Q 2 mHg の真空下に 2 4 5 C で縮合反応を行なわしめ、30ポイメ/245 ての粘度になつた時点でプレポリマーとして取 り出した。得られたブレポリャー(0)の分子量は 約8.500、末端基の径径100分がヒドロ中 ンル基であつた。イソシアネート基が末端 基に 対し第2数に掲げる割合になるように170c のニータ中でMDIを添加して2分間混練後ガ ット秋に取り出し、ペレタイズし、次いで200 でで射出成形した。物性を第2 衷に示す。

(本頁以下型白)

第 2 表

MDI添加量(NCO/OHM量)	. 005	0.50	0.90	1.05	1.20
相対粘度	1.47	1.72	1.8 0	1.8 4	そ 済
引張り強さ(kg/0ar*)	210	550	370	340	250
伸 び(多)	720	770	710	580	120
初期弹性率(kq/tq²)	860	470	4 40	480	450
弾 性回復率(多)"	45	8.7	92	91	80
成型性	۵	0	O	0	△ ~ ×
熱分解開始温度(て)	254	254	253	251	240

### 突施例 4

テレフタル酸 1 2 4 部、セバシン酸 5 1 部、数平均分子量が約 1,000のポリ(テトラメチレンオキンド) グリコール 2 5 0 部 おび 1,4 ーブタンジオール 1 1 0 部をチタンテトラブトキンド 放課 の存在下に実施例 1 と同様の条件で及応させ、分子量分布の広い末端 基定量からする した数平均分子量が約 2 6 5 0 のプレポリマー(1)を得た。プレポリマー(1)を得た。プレポリマー(1)を得た。プレポリマー(1)をでんキサメ

第 5 表

	本発明	比較例		
	ポリウレタン	ポリエーテルエステル		
相对粘度	1.82	1.86		
引張り強度(kg/ox²)	120	4 2		
伸 び (秀)	650	.900		
初期弾性率常温(4g/cn/)	1 5 0	5 2 0		
– 20 C( / )	600	950		
弾性回復率常遇( 多 )	9 6	7 7		
( • )	8 6	6 5		
トリクレン、浸漬	変化なし	搭解		

## 突施例 5

ジメチルテレフタレート 9 & 1 部、ジメチルイソフタレート 2 & 3 部、 1,4 ープタンジオール 8 1 0 削かよび数平均分子費が約 1 0 0 0 のポリテトラメチレンオキシドグリコール 1 0 0 部をチタンテトフプトキシド触綵と共に 2 1 0 でで 2 時間加熱し、ほほ理論量のメタノールを

特別 昭52-121699(7) チレンシインシアネートをプレポリマーの末端 基に対し、丁度当量になるように徐々に簡下し、5 時間で反応を完了させた。この溶液を 5 5 C の 5 0 多 D M F 水溶液に浸渍 しフイルムを作った。

このフィルムは第3 表に示す性質を有し、トリクレンにも耐性があつて人工皮革用としてて外で用してる強度と伸び、低温特性を有していた。一方比較のためにプレポリマー(0) の製法 クロボリエーテルエステルエラストマーを作別に といる でもの 大き に変 したフィルム は 強度 した フィルム は 強度 いても 合成皮革には 使用できないものであった。

(本頁以下空白)

(本質以下空白)

### 第 4 . 差

プレポリマーの分子量	3 9	2 0	8	570	1.3	200
MDI添加量*1						
i	0.50	1.00	0.50	1.00	0.50	1.6
ポリウレタンの相び粘度 <sup>米</sup>	1.63	1.9 5	1.80	202	1.87	ゲル
機械的性質						, , , , ,
強度(4/202)	2 30	<b>5</b> 0 0	2 70	5 1 Q	210	_
伸び(多)	520	470	490 '	500	490	_
初期弹性率(kg/tm²)	930	780	770	810	1050	_
弹性回復率 ( % )	86	93	90	92	69	-
耐溶剤性 <sup>※ 5</sup> (96)			-			!
トリクレン	+195	+10.3	+224	+130	浴 解	-
トルエン・	+ 3.4	+ 1.4	+ 51	+ 19	+15.1	-

- \* 1 イソンプネート基対プレポリマーのOH+COOH末 選茶の当費比
- \*2 0 C P中、2 5 C、 0.5 多健康
- \*3 50℃、1014R受液袋の重量増加率

特許出版人 東 レ 株 式 会 社